

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/11117 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: D01D (DE). UDE, Werner [DE/DE]; Birngartenweg 115, D-64293 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07087
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 2000 (25.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 37 727.8 10. August 1999 (10.08.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LURGI ZIMMER AG [DE/DE]; Borsigallee 1, D-60388 Frankfurt am Main (DE). RÖHM GMBH [DE/DE]; Chemische Fabrik, Kirschenallee, D-64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CORDES, Ingo [DE/DE]; Hasengasse 32, D-63477 Maintal (DE). WANDEL, Dietmar [DE/DE]; Johannes-Machern-Strasse 8, D-63456 Hanau (DE). SCHWIND, Helmut [DE/DE]; Treuenerstrasse 5, D-63457 Hanau (DE). JANAS, Wolfgang [DE/DE]; Am Borngraben 6, D-63826 Geiselbach
- (74) Gemeinsamer Vertreter: LURGI ZIMMER AG; Borsigallee 1, D-60388 Frankfurt am Main (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KR, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, SD, SG, SI, SK, SL, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- Veröffentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYESTER-STAPLE FIBERS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYESTER-STAPELFASERN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: Polyester staple fibers consisting of a polyester, 0.1 to 2.0 w.-% of an incompatible, melt processable, amorphous polymeric additive with a glass transition temperature of 90 to 170 °C and a melt viscosity/polyester component ratio of 1:1 to 10:1, and 0 to 5.0 weight % of usual additives. The polymeric additives in the staple fibers are present in the form of fibrils with a mean diameter of ≤ 80 nm. The invention also relates to method for the production of staple fibers, comprising mixing and simultaneously shearing the polyesters and the polymeric additives and optionally the usual additives and spinning at a speed of < 2500 m/min relative to form of spun fibers. Said are bundled together to form cables and stretched in a separate drawframe to form separate reels of fiber, crimped, dried and cut to form staple fibers.

(57) Zusammenfassung: Polyester-Stapelfasern, bestehend aus einem Polyester, 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines inkompatiblen, thermoplastisch verarbeitbaren, amorphen polymeren Additivs mit einer Glasumwandlungstemperatur von 90 bis 170 °C und einem Verhältnis seiner Schmelzeviskosität zu der der Polyesterkomponente von 1:1 bis 10:1, und 0 bis 5,0 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe, wobei das polymere Additiv in den Stapelfasern in Form von Fibrillen mit einem mittleren Durchmesser von ≤ 80 nm vorliegt. Verfahren zur Herstellung dieser Stapelfasern durch Mischen unter Scherung des Polyesters und des polymeren Additivs sowie ggf. der üblichen Zusatzstoffe, Verspinnen mit einer Spinnabzugsgeschwindigkeit von < 2500 m/min zu Spinnfäden, die zu Kabeln zusammengefasst werden und in einer separaten Faserstrecke verstreckt, gekräuselt, getrocknet und zu Stapelfasern geschnitten werden.

WO 01/11117 A2

BEST AVAILABLE COPY

Polyester-Stapelfasern und Verfahren zu deren Herstellung

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft Polyester-Stapelfasern und ein Verfahren zur Herstellung dieser Stapelfasern.

5 Stapelfasern aus Polyethylenterephthalat und Verfahren zu deren Herstellung sind seit langem bekannt (F. Fourné, Synthetische Fasern, Hanser Verlag München [1995] 91-94 und 462-486).

Hierbei ist neben der Qualität der Stapelfasern der Spinnfaktor SF, d. h. der Durchsatz (g/min) pro Düsenlochfeldfläche (cm²) von
10 Bedeutung, wobei

$$SF = LD \cdot d \cdot VV \cdot v \cdot 10^{-4} \cdot K$$

und LD Lochdichte (n/cm²) = Anzahl Düsenlöcher pro
15 Düsenlochfeldfläche,
 d Titer der Stapelfasern (dtex),
 d₀ Titer der Spinnfäden (dtex),
 VV Gesamtstreckverhältnis = 1: ...,
 v Spinnabzugsgeschwindigkeit (m/min),
20 K Polyesterabhängige Konstante, wobei

$$K = \frac{d}{d_0 \cdot VV} = \frac{100 - \text{Relax} (\%)}{100}, \text{ zum Beispiel}$$

etwa 0,92 für PET und etwa 0,73 für PTT.

- 5 Angestrebt wird ein möglichst hoher Spinnfaktor, vorzugsweise im Bereich von 2,9 bis 10,0.

Die Lochdichte LD ist durch die zur Verfügung stehende Spinnanlage vorgegeben und läßt sich auch aus geometrischen Gründen nicht beliebig
10 erhöhen. Die Spinnabzugsgeschwindigkeit ist durch das Kabelablagensystem der Spinnfäden und deren Weiterverarbeitung zu Stapelfasern auf Geschwindigkeiten unter 2500 m/min beschränkt. Das Verstreckverhältnis hängt in erster Näherung von der Reißdehnung des Spinnfadens in einem linearen Zusammenhang ab, wobei die Reißdehnung für ein vorgegebenes
15 Polymer um so niedriger ist, je höher die Spinnabzugsgeschwindigkeit ist. Auch niedrige Titer, insbesondere Mikrofilamente < 1 dpf oder eine intensive Abkühlung reduzieren die Reißdehnung und damit das Verstreckverhältnis und den Spinnfaktor: Kapazitätsverluste sind die Folge. Bei vorgegebener Spinnabzugsgeschwindigkeit läßt sich folglich
20 der Spinnfaktor durch Wahl eines Polymers mit höherer Reißdehnung anheben. Andererseits ist das Polymer kennzeichnend für die Qualität der Stapelfasern und kann daher nicht oder nur minimal verändert werden.

- 25 Aus WO 99-07927A1 ist bekannt, daß die Reißdehnung von bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 2500 m/min, bevorzugt 3000 bis 6000 m/min ersponnenen, vororientierten Polyesterfilamenten (POY) durch Zusatz von amorphen, thermoplastisch verarbeitbaren Copolymeren auf Basis von Styrol, Acrylsäure und/oder Maleinsäure bzw. deren Derivaten
30 gegenüber der Reißdehnung von unter gleichen Bedingungen ersponnenen

Polyesterfilamenten ohne Zusatz erhöht werden kann. Der Prozeß ist aber auf bei Abzugsgeschwindigkeiten von unter 2500 m/min hergestellte Spinnfäden nicht übertragbar, da diese im Gegensatz zu POY-Fasern wenig kristallin ($< 12\%$) sind und einen hohen Kochschrumpf ($> 40\%$) und eine
5 hohe Reißdehnung ($> 225\%$) aufweisen.

In EP 0 080 274 B und EP 0 154 425 B wird der gleiche Effekt durch Zusatz von Polyolefinen oder PA-66 zu Polyethylenterephthalat erreicht. Gemäß EP 0 080 274 B nimmt der Effekt mit zunehmender
10 Spinnabzugsgeschwindigkeit zu, wobei die Aufwickelgeschwindigkeit mindestens 2000 m/min betragen muß. Gemäß EP 0 154 425 B läßt sich der Effekt, wenn auch in geringerem Umfang, auch bei niedrigeren Aufwickelgeschwindigkeiten erreichen, sofern das Polyethylenterephthalat eine Intrinsic Viskosität von mehr als
15 0,70 dl/g aufweist.

EP 0 631 638 B beschreibt nachfolgend endverstreckte Fäden aus Polyethylenterephthalat, welches imidisierte Poly(methacrylsäure-alkylester) enthält. Die mit 510 m/min ersponnenen Industriegarne
20 weisen zwar eine erhöhte Reißdehnung auf, die Verstreckung wird aber nicht verbessert, und die Garne haben auch ansonsten schlechtere Eigenschaften als Fäden ohne Additiv.

Es ist ferner bekannt, daß Polypropylenterephthalat (EP 745 711 A, WO 96/000 808 A) und Polybutylenterephthalat (US 4 877 572) zu
25 Endlosfilamenten versponnen werden kann. Eine Aussage über ihre Eignung zur Herstellung von Stapelfasern fehlt aber.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Maximierung des Spinnfaktors
30 bei der Herstellung von Polyester-Stapelfasern, wobei die Stapelfasern

die gleichen oder bessere Qualitätswerte aufweisen müssen als nach bekannten Verfahren hergestellte Stapelfasern.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch Polyester-
5 Stapelfasern sowie durch ein Verfahren zu deren Herstellung gemäß den Angaben der Patentansprüche.

Unter Polyester sind hierbei Poly(C₂₋₄-alkylen)-terephthalate, welche bis zu 15 Mol-% anderer Dicarbonsäuren und oder Diole, wie z. B.
10 Isophthalsäure, Adipinsäure, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, oder die jeweils anderen C₂₋₄-Alkylenglykole, enthalten können, zu verstehen. Bevorzugt ist Polyethylenterephthalat mit einer Intrinsic Viskosität (I.V.) im Bereich von 0,5 bis 0,7 dl/g, Polypropylenterephthalat mit einer I.V. von 0,6 bis 1,2 dl/g und
15 Polybutylenterephthalat mit einer I.V. von 0,6 bis 1,2 dl/g. Übliche Zusatzstoffe, wie Farbstoffe, Mattierungsmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Gleitmittel, Verzweigungsmittel, können dem Polyester oder dem Polyester/Additiv-Gemisch in Mengen von 0 bis 5,0 Gew.-% ohne Nachteil zugesetzt werden.

20

Erfindungsgemäß wird dem Polyester ein Copolymer in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-% zugesetzt, wobei das Copolymer amorph und in der Polyester-Matrix weitgehend unlöslich sein muß. Im wesentlichen sind die beiden Polymere miteinander nicht kompatibel und bilden zwei
25 Phasen, die mikroskopisch unterschieden werden können. Weiterhin muß das Copolymer eine Glasumwandlungstemperatur (bestimmt durch DSC mit 10 °C/min Aufheizrate) von 90 bis 170 °C haben und thermoplastisch verarbeitbar sein.

30 Die Schmelzeviskosität des Copolymeren ist dabei so zu wählen, daß das Verhältnis seiner auf die Meßzeit Null extrapolierten

Schmelzeviskosität, gemessen bei einer Oszillationsrate von 2,4 Hz und einer Temperatur, die gleich der Schmelztemperatur des Polyesters plus 34,0 °C ist (für Polyethylenterephthalat 290 °C) relativ zu derjenigen des Polyesters, gemessen unter gleichen Bedingungen, zwischen 1 : 1 und 10 : 1 liegt. D. h. die Schmelzeviskosität des Copolymeren ist mindestens gleich oder bevorzugt höher als die des Polyesters. Erst durch die Wahl eines spezifischen Viskositätsverhältnisses von Additiv und Polyester wird der optimale Wirkungsgrad erreicht. Bei einem derart optimierten Viskositätsverhältnis ist eine Minimierung der Menge des Additivzusatzes möglich, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens besonders hoch wird und besonders günstige Verarbeitungseigenschaften erreicht werden. Überraschenderweise liegt das erfindungsgemäß als ideal ermittelte Viskositätsverhältnis für die Verwendung von Polymermischungen zur Herstellung von Stapelfasern oberhalb des Bereiches, welcher in der Literatur für das Vermischen zweier Polymere als günstig ausgewiesen wird. Im Gegensatz zum Stand der Technik waren Polymermischungen mit hochmolekularen Copolymeren ausgezeichnet verspinnbar. Überraschend zeigte sich, daß unter den erfindungsgemäßen Bedingungen die Schmelzeviskosität der Mischung nicht merklich erhöht wird. Daraus resultiert positiv eine Vermeidung von Druckverlustserhöhungen in den Schmelzeleitungen.

Bedingt durch die hohe Fließaktivierungsenergie der Additivpolymere erhöht sich das Viskositätsverhältnis nach Austritt der Polymermischung aus der Spindüse im Bereich der Fadenbildung noch drastisch. Durch die Wahl eines günstigen Viskositätsverhältnisses erzielt man eine besonders enge Teilchengrößenverteilung des Additivs in der Polyestermatrix und durch Kombination des Viskositätsverhältnisses mit einer Fließaktivierungsenergie von deutlich mehr als die des Polyesters (PET etwa 60 kJ/mol), d. h. von mehr als 80 kJ/mol erhält man die Fibrillenstruktur des Additivs im Spinnfaden. Die im Vergleich zum

Polyester hohe Glasumwandlungstemperatur stellt eine schnelle Verfestigung dieser Fibrillenstruktur im Spinnfaden sicher. Die maximalen Teilchengrößen des Additiv-Polymers liegen dabei unmittelbar nach Austritt aus der Spindüse bei etwa 1000 nm, während die mittlere
5 Teilchengröße 400 nm oder weniger beträgt. Nach dem Verziehen unterhalb der Spindüse entstehen Fibrillen mit einem mittleren Durchmesser ≤ 80 nm.

Bevorzugt liegt das Verhältnis der Schmelzeviskosität des Copolymers zu
10 der des Polyesters unter oben genannten Bedingungen zwischen 1,5 : 1 und 7 : 1. Unter diesen Bedingungen beträgt die mittlere Teilchengröße des Additivpolymers unmittelbar nach Austritt aus der Spindüse 120 - 300 nm, und es entstehen Fibrillen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 40 nm.

15 Die erfindungsgemäß dem Polyester zuzusetzenden Additivpolymere können, sofern sie vorstehend genannte Eigenschaften besitzen, eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Bevorzugt werden drei verschiedene Copolymertypen, nämlich

20

1. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

A = Acrylsäure, Methacrylsäure oder $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$, wobei R ein H-Atom oder eine CH_3 -Gruppe und R' ein C_{1-15} -Alkylrest
25 oder ein C_{5-12} -Cycloalkylrest oder ein C_{6-14} -Arylrest ist,

B = Styrol oder C_{1-3} -alkylsubstituierte Styrole,

wobei das Copolymer aus 60 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 40 Gew.-% B,
30 vorzugsweise aus 83 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 17 Gew.-% B, und

besonders bevorzugt aus 90 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 10 Gew.-% B
(Summe = 100 Gew.-%) besteht.

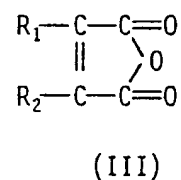
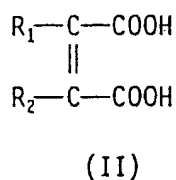
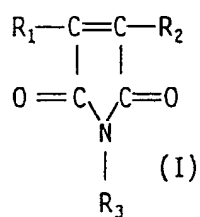
2. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

5

C = Styrol oder C₁₋₃-alkylsubstituierte Styrole,

D = eines oder mehrere Monomere der Formel I, II oder III

10



15

wobei R₁, R₂ und R₃ jeweils ein H-Atom oder ein C₁₋₁₅-Alkylrest oder ein C₅₋₁₂-Cycloalkylrest oder ein C₆₋₁₄-Arylrest sind,

20

wobei das Copolymer aus 15 bis 95 Gew.-% C und 5 bis 85 Gew.-% D, vorzugsweise aus 50 bis 90 Gew.-% C und 10 bis 50 Gew.-% D und besonders bevorzugt aus 70 bis 85 Gew.-% C und 15 bis 30 Gew.-% D besteht, wobei die Summe aus C und D zusammen 100 % ergibt.

25

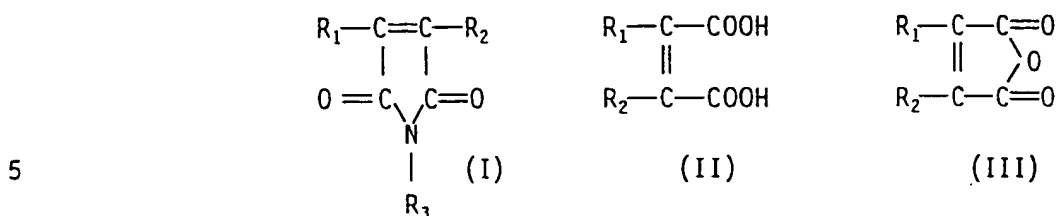
3. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

E = Acrylsäure, Methacrylsäure oder CH₂ = CR - COOR', wobei R ein H-Atom oder eine CH₃-Gruppe und R' ein C₁₋₁₅-Alkylrest oder ein C₅₋₁₂-Cycloalkylrest oder ein C₆₋₁₄-Arylrest ist,

30

F = Styrol oder C₁₋₃-alkylsubstituierte Styrole,

G = eines oder mehrere Monomere der Formel I, II oder III



10 wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils ein H-Atom oder ein C_{1-15} -Alkylrest oder ein C_{5-12} -Cycloalkylrest oder ein C_{6-14} -Arylrest sind,

15 H = eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit E und/oder mit F und/oder G copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche aus α -Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von E verschieden sind, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, halogensubstituierten Styrolen, Vinylestern, Isopropenylethern und Dienen besteht,

20 wobei das Copolymer aus 30 bis 99 Gew.-% E, 0 bis 50 Gew.-% F, > 0 bis 50 Gew.-% G und 0 bis 50 Gew.-% H, vorzugsweise aus 45 bis 97 Gew.-% E, 0 bis 30 Gew.-% F, 3 bis 40 Gew.-% G und 0 bis 30 Gew.-% H und besonders bevorzugt aus 60 bis 94 Gew.-% E, 0 bis 20 Gew.-% F, 6 bis 30 Gew.-% G und 0 bis 20 Gew.-% H besteht,

25 wobei die Summe aus E, F, G und H zusammen 100 % ergibt.

Es handelt sich bei der Komponente H um eine optionale Komponente. Obwohl die erfindungsgemäß zu erzielenden Vorteile bereits durch Copolymere, welche Komponenten aus den Gruppen E bis G aufweisen, erreicht werden können, treten die erfindungsgemäß zu erzielenden Vorteile auch auf, wenn am Aufbau des erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymeren weitere Monomere aus der Gruppe H beteiligt sind.

30

Die Komponente H wird vorzugsweise so ausgewählt, daß sie keinen nachteiligen Effekt auf die Eigenschaften des erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymers hat. Die Komponente H kann u. a. deswegen eingesetzt werden, um die Eigenschaften des Copolymeren auf erwünschte
5 Weise zu modifizieren, beispielsweise durch Steigerungen oder Verbesserungen der Fließeigenschaften, wenn das Copolymer auf die Schmelztemperatur erhitzt wird, oder zur Reduzierung einer Restfarbe im Copolymer oder durch Verwendung eines polyfunktionellen Monomeren, um auf diese Art und Weise ein gewisses Maß an Vernetzung in das Copolymer
10 einzuführen.

Daneben kann H auch so gewählt werden, daß eine Copolymerisation von Komponenten E bis G überhaupt erst möglich oder unterstützt wird, wie im Fall von MSA und MMA, die an sich nicht copolymerisieren, jedoch bei
15 Zusatz einer dritten Komponente wie Styrol problemlos copolymerisieren. Zu den für diesen Zweck geeigneten Monomeren gehören u. a. Vinylester, Ester der Acrylsäure, beispielsweise Methyl- und Ethylacrylat, Ester der Methacrylsäure, die sich von Methylmethacrylat unterscheiden, beispielsweise Butylmethacrylat und Ethylhexylmethacrylat,
20 Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, α -Methylstyrol und die verschiedenen halogensubstituierten Styrole, Vinyl- und Isopropenylether, Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol. Die Farbverminderung des Copolymeren kann beispielsweise besonders bevorzugt durch Einsatz eines elektronenreichen Monomeren,
25 wie beispielsweise eines Vinylethers, Vinylacetat, Styrol oder α -Methylstyrol, erreicht werden. Besonders bevorzugt unter den Verbindungen der Komponente H sind aromatische Vinylmonomere, wie beispielsweise Styrol oder α -Methylstyrol.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere ist an sich bekannt. Sie können in Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder

Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Hilfreiche Hinweise finden sich hinsichtlich der Substanzpolymerisation bei Houben-Weyl, Band E20, Teil 2 (1987), Seite 1145ff. Hinweise zur Lösungspolymerisation findet man eben dort auf Seite 1149ff beschrieben, während die

5 Emulsionspolymerisation eben dort auf Seite 1150ff ausgeführt und erläutert wird.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung Perlpolymerisate, deren Teilchengröße in einem besonders günstigen Bereich liegt.

10 Bevorzugt liegen die erfindungsgemäß durch beispielsweise Einmischen in die Schmelze der Faserpolymeren zu verwendenden Copolymere in Form von Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 mm vor. Es sind jedoch auch größere oder kleinere Perlen oder Granulate einsetzbar, wobei aber kleinere Perlen besondere Anforderungen an die

15 Logistik, wie Fördern und Trocknen, stellen.

Die imidisierten Copolymer Typen 2 und 3 können sowohl aus den Monomeren unter Verwendung eines monomeren Imids hergestellt werden als auch durch nachträgliche vollständige oder bevorzugt partielle Imidisierung

20 eines das entsprechende Maleinsäurederivat enthaltenden Copolymers. Erhalten werden diese Additivpolymere beispielsweise durch vollständige oder bevorzugt partielle Umsetzung des entsprechenden Copolymers in der Schmelzphase mit Ammoniak oder einem primären Alkyl- oder Arylamin, beispielsweise Anilin (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering

25 Vol 16 [1989], Wiley-Verlag, Seite 78). Sämtliche erfindungsgemäßen Copolymere als auch, soweit gegeben, deren nicht imidisierte Ausgangscopolymere sind im Handel erhältlich oder nach einem für den Fachmann geläufigen Verfahren herstellbar.

30 Die dem Polyester zuzusetzende Menge des Copolymers beträgt 0,1 bis 2,0 Gew.-%, wobei meist Zugabemengen von weniger als 1,0 % genügen.

Besonders bevorzugt wird für Stapelfasern mit einem Titer von 0,5 bis 4,0 dtex, welche mit einer Spinnabzugsgeschwindigkeit im Bereich von 900 bis 2200 m/min ersponnen wurden, die Additivkonzentration C in Gew.-% im Bereich 0,1 bis 2,0 Gew.-% so gewählt, daß

$$C = \frac{R_d - R_{do}}{b}$$

wobei R_{do} die Reißdehnung in % des Spinnfadens ohne Additiv-Zusatz und $R_{do} < R_d$ ist, und $b = 80$ bis 160 , bevorzugt $b = 115$ bis 152 ist. R_d , die gewünschte Reißdehnung des Spinnfadens mit Additiv-Zusatz ist hierbei ≥ 370 %, wenn $R_{do} \leq 354$ %.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die beschriebenen erfindungsgemäßen Additiveigenschaften und die sich ergebende spezielle Fibrillenstruktur im Spinnfaden zu einem hohen Wirkungsgrad führen, d. h. die aufzuwendende Menge Additiv ist im Vergleich zum Stand der Technik besonders klein, bezogen auf den Effekt, den man erreichen möchte. Der gewünschte Effekt ist in weiten Grenzen einstellbar. Überraschend ist dieses Verhalten, da bei der Herstellung der Spinnfäden zur Stapelfaserproduktion eine niedrige Spinnorientierung, eine kaum vorhandene Kristallisation und hohe Kochschrumpf- und Dehnungswerte generell die Möglichkeit, durch Polymermischungen wirtschaftliche oder qualitative Effekte zu erzielen, beschränken. So können oft Dehnungssteigerungen im Spinnfaden erreicht werden, aber bei der Verstreckung in der Faserstrecke werden nicht genügende Erhöhungen des Verstreckverhältnisses erreicht, und der Einfluß auf den Spinnfaktor bleibt unbedeutend.

Zur Ermittlung des Spinnfaktors ist die Kenntnis des Verstreckverhältnisses erforderlich. Eine allgemeine Regel gibt es nicht, da das Verstreckverhältnis außer von der Spinnfadenstruktur,

gekennzeichnet durch die Reißdehnung (R_d) des Spinnfadens, auch von den gewünschten Kenndaten des Endproduktes abhängt. Trotzdem läßt sich ein Zusammenhang approximieren in der Form

$$VV = 1 + a \cdot \frac{R_d (\%)}{100}, \quad \text{wobei } a = 0,48 \text{ bis } 0,96 \text{ und bevorzugt}$$

- 5 $a = 0,58 - 0,72$ gewählt wird (für die erfindungsgemäße Stapelfaserherstellung ist entgegen dem Stand der Technik typischerweise $a < 1$).

- 10 Innerhalb dieses Bereiches wird a entsprechend der gewünschten Stapelfaserqualität gewählt, wobei ein niedriges VV Stapelfasern mit hoher Dehnung und ein hohes VV Stapelfasern mit niedriger Dehnung ergibt bei sonst gleicher Reißdehnung R_d des Spinnfadens.

- 15 Nach dem Herstellen von Spinnfäden und der Prüfung der Reißdehnung kann nach dieser Formel mit $VV = VV_0$ das zugehörige Verstreckverhältnis ohne Additivzugabe abgeleitet werden und SF ermittelt werden. Wird jetzt Additiv in einer Konzentration $C = 0,1 - 2,0 \%$ zudosiert, so erhöht sich das Verstreckverhältnis erfindungsgemäß auf

- 20 $VV = VV_0 + \frac{z \cdot C}{100} (\%)$. Ein gewünschtes $VV > VV_0$ kann durch Zugabe von Additiv im Bereich $0,1 - 2,0$ Gew.-% in einer Konzentration

$$C = \frac{(VV - VV_0)}{z} \cdot 100 \% \text{ eingestellt werden, wobei } VV \geq VV_0 + 0,153.$$

z liegt hierbei zwischen 39 und 153, d. h. für eine gewünschte Erhöhung des Verstreckverhältnisses $VV - VV_0$ wird die Konzentration C in % im

- 25 Bereich $\frac{VV - VV_0}{153} \cdot 100 \leq C \leq \frac{VV - VV_0}{39} \cdot 100$ eingestellt.

So kann eine Verstreckverhältniserhöhung von $(VV - VV_0) = 0,20$ durch Additivzusatz entsprechend $C = 0,14$ bis $0,51 \%$ und eine Erhöhung $(VV - VV_0) = 0,45$ durch Additivzusatz entsprechend $C = 0,30$ bis $1,15 \%$ eingestellt werden. Bevorzugt wird z zwischen 66 und 146 gewählt und
5 eine Erhöhung der Verstreckverhältnisse von $(VV - VV_0) \geq 0,45$ realisiert.

Die Erfindung ermöglicht es, bei Variation mindestens einer der Einflußgrößen auf den Spinnfaktor eine dadurch auftretende
10 Verkleinerung des Verstreckverhältnisses durch Zugabe des Additives derart zu kompensieren, daß SF mindestens konstant bleibt.

So kann bei konstant eingestelltem Polymerdurchsatz im Spinnsystem und damit konstantem SF die Lochdichte LD erhöht werden, was zu einem
15 kleineren VV führt, mit der Folge, daß ein gewünschter niedriger Titer, insbesondere Mikrotiter, nicht mehr hergestellt werden kann. Die Zugabe von Additiv erhöht das VV und kleinere Titer können bei gleichem SF produziert werden. Wird bei konstanter Lochdichte der Titer oder die Spinn-
geschwindigkeit geändert, so können niedrigere VV durch das
20 Additiv kompensiert werden, und SF und entsprechend der Durchsatz durch das Spinnsystem kann proportional erhöht werden.

Die Vermischung des Additivpolymers (Copolymer) mit dem Matrixpolymer erfolgt durch Zugabe als Feststoff zu den Matrixpolymerchips im
25 Extrudereinlauf mit Chipsmischer oder gravimetrischer Dosierung oder alternativ durch Aufschmelzen des Additivpolymers, Dosierung mittels Zahnradpumpe und Einspeisung in den Schmelzestrom des Matrixpolymers. Auch sogenannte Masterbatch-Techniken sind möglich, wobei das Additiv als Konzentrat in Polyesterchips, die später im festen oder

geschmolzenen Zustand dem Matrix-Polyester zugesetzt werden, vorliegt. Auch der Zusatz zu einem Teilstrom des Matrix-Polymers, der dann dem Hauptstrom des Matrix-Polymers zugemischt wird, ist praktikabel.

- 5 Anschließend erfolgt die Herstellung einer homogenen Verteilung durch Mischung mittels statischer Mischer. Vorteilhafterweise wird durch spezifische Wahl des Mixers und der Dauer des Mischvorgangs eine definierte Teilchenverteilung eingestellt, bevor die Schmelzemischung durch Produktverteilungsleitungen zu den einzelnen Spinnstellen und
- 10 Spinddüsen weitergeleitet wird. Mischer mit einer Scherrate von 12 bis 128 sec^{-1} haben sich bewährt. Dabei soll das Produkt aus Scherrate (s^{-1}) und der 0,8ten Potenz der Verweilzeit (in sec) mindestens 250, vorzugsweise 350 bis 1250 betragen. Werte über 2500 werden im allg. vermieden, um den Druckabfall in den Rohrleitungen limitiert zu halten.

15

Hierbei ist die Scherrate definiert durch die Scherrate im Leerrohr (s^{-1}) mal dem Mischerfaktor, wobei der Mischerfaktor eine charakteristische Kenngröße des Mischertyps ist. Für Sulzer-SMXL-Typen beispielsweise beträgt dieser Faktor etwa 3,5 - 4. Die Scherrate γ im

20 Leerrohr berechnet sich gemäß

$$\gamma = \frac{4 \cdot 10^3 \cdot F}{\pi \cdot \delta \cdot R^3 \cdot 60} \left[\text{s}^{-1} \right]$$

und die Verweilzeit t (s) gemäß

$$t = \frac{V_2 \cdot \varepsilon \cdot \delta \cdot 60}{F}$$

wobei

- F = Fördermenge des Polymeren (g/min)
V₂ = Innenvolumen des Leerrohres (cm³)
R = Leerrohrradius (mm)
5 ε = Leervolumenanteil (bei Sulzer-SMXL-Typen 0,91 bis 0,94)
 δ = Nenndichte der Polymermischung in der Schmelze (etwa 1,2 g/cm³)

Sowohl das Vermischen der beiden Polymere als auch das nachfolgende
Verspinnen der Polymermischung erfolgt bei Temperaturen, je nach
10 Matrix-Polymer, im Bereich von 220 bis 320 °C, bevorzugt bei
(Schmelztemperatur des Matrix-Polymer + 34) ± 15 °C. Für PET werden
vorzugsweise Temperaturen von 275 bis 305 °C eingestellt.

Die Herstellung der Stapelfasern und der ihnen vorangehenden Spinnfäden
15 aus den erfindungsgemäßen Polymermischungen durch Spinnen mit
Abzugsgeschwindigkeiten < 2500 m/min, vorzugsweise 900 bis 2200 m/min,
geschieht unter Verwendung an sich bekannter Spinnvorrichtungen.
Hierbei wird das Filterpaket nach dem bekannten Stand der Technik mit
Filtereinrichtungen und/oder losen Filtermedien bestückt.

20

Die geschmolzene Polymermischung wird nach erfolgter Scher- und
Filtrationsbehandlung im Düsenpaket durch die Bohrungen der Düsenplatte
gepreßt. In der anschließenden Kühlzone werden die Schmelzefäden
mittels Kühlluft unter ihre Erstarrungstemperatur abgekühlt, so daß ein
25 Verkleben oder Aufstauchen an dem folgenden Fadenleitorgan vermieden
wird. Die Kühlluft kann durch Quer- oder Radialanblasung aus einem
Klimasystem zugeführt werden oder mittels eines Kühlrohres aus der
Umgebung durch Selbstansaugung entnommen werden. Nach Abkühlung werden
die Spinnfäden mit Spinnöl (Wasser-Öl-Gemisch) beaufschlagt, über
30 Fadenleitelemente zu Kabeln zusammengefaßt, mittels eines

Galettensystems mit definierter Spinnabzugsgeschwindigkeit abgezogen und über ein Ablagesystem (z. B. Haspel) in Kannen abgelegt.

Typisch für Stapelfasern aus Polyester ist es, daß sie in großen
5 Direktschmelze-Spinnanlagen hergestellt werden, in denen die Schmelze
über lange beheizte Produktleitungen auf die einzelnen Spinnlinien und
innerhalb der Linien auf die einzelnen Spinnssysteme verteilt wird.
Hierbei stellt eine Spinnlinie eine Aneinanderreihung von mindestens
einer Reihe von Spinnsystemen dar, deren Filamente in einem
10 Kabelablagensystem zusammengefaßt und abgelegt werden, und ein
Spinnsystem die kleinste Spinneinheit mit einem Spinnkopf, der ein
Spinndüsenpaket einschließlich einer Spinndüsenplatte enthält.

Die Schmelze unterliegt in derartigen Systemen einer hohen thermischen
15 Belastung bei Verweilzeiten bis 35 min. Die Effektivität des
erfindungsgemäßen Polymeradditivs führt dabei infolge der hohen
thermischen Stabilität des Additivs zu keinen nennenswerten
Einschränkungen der Dehnungserhöhung im Spinnfaden, so daß eine geringe
Zugabemenge des Additives $\leq 2\%$ und in vielen Fällen $\leq 1\%$ trotz hoher
20 thermischer Belastung ausreicht. Unter den genannten Bedingungen
entsteht eine gleichmäßige Polymermischung, die überraschenderweise
durch eine feindisperse Additivverteilung mit einer mittleren
Teilchengröße von maximal 400 nm gekennzeichnet ist und dadurch eine
gute Verstreckbarkeit ermöglicht.

25 Die erfindungsgemäße Polyester-/Additiv-Mischung erlaubt bevorzugt die
Einstellung eines gleich hohen Durchsatzes pro Zeiteinheit an der
Spinnpumpe, wenn niedrigere Fasertiter hergestellt werden sollen,
bezogen auf den beim Verspinnen ohne polymeres Additiv möglichen
30 Durchsatz. Bevorzugt wird der Durchsatz bzw. die Drehzahl der
Spinnpumpe um den Faktor f

$$f = \frac{LD_1 \cdot \left(\frac{z \cdot C}{100} + VV_1 \right) \cdot v_1}{LD_0 \cdot VV_0 \cdot v_0}$$

höher eingestellt als beim Verspinnen ohne Zusatz. Hierbei ist LD die Lochdichte (n/cm^2) der Spinn Düsenplatte, z eine Konstante im Bereich 39 bis 153, vorzugsweise 66 oder 146, C die Konzentration des Polymeren Additivs in Gew.-%, VV das Gesamtverstreckverhältnis, und v die Spinnabzugsgeschwindigkeit in m/min, wobei sich die Indices 1 bzw. 0 auf das Verspinnen des Matrixpolymers ohne Additivpolymer bei den Abzugsgeschwindigkeiten v_1 bzw. v_0 beziehen.

10 Erfindungsgemäß wird eine Verbesserung der Verstreckbarkeit, gekennzeichnet durch ein höheres Verstreckverhältnis erzielt. Im besonderen kann durch geeignete Wahl der Additivkonzentration C das Gesamtverstreckverhältnis VV um mindestens 0,45 Einheiten, insbesondere auf Werte $\geq 2,9$, und besonders bevorzugt auf $\geq 3,5$ eingestellt werden.

15 Dadurch wird das Verhältnis der Auslauf- zu Einlaufgeschwindigkeit in der nachfolgenden Faserstrecke erhöht, bevorzugt auf mindestens 2,9. Bei gleicher Einlaufgeschwindigkeit ist damit eine höhere Produktionsgeschwindigkeit der Faserstrecke möglich.

20 Es hat sich auch gezeigt, daß durch die Additivzugabe der Kochschrumpf des Spinnfadens erniedrigt wird. Das ist insofern überraschend, als bei der Herstellung von POY-Garnen mit Modifikator eine Erhöhung des Kochschrumpfwertes auftritt. Die Erklärung liegt in dem Fehlen von kristallisationsbeeinflussenden Effekten durch den Modifikator. Obwohl
25 also eine Dehnungserhöhung des Spinnfadens wie bei POY-Garnen auftritt und die Gesamt-Orientierung reduziert wird, wird bei der Stapelfaserherstellung diese Reduzierung aber vollständig in den amorphen Bereichen erreicht. Dieses spezielle Verhalten ist besonders

vorteilhaft für das anschließende Verstrecken in der Faserstrecke. Überraschend dabei ist, daß im amorphen Strukturbereich bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hohe Wirksamkeit erreicht wird.

- 5 Die in den Kannen abgelegten Kabel werden anschließend in einer separaten Faserstrecke zu Stapelfasern weiterverarbeitet. Die Betriebsparameter der Faserstrecke entsprechen dem Stand der Technik mit Ausnahme des erfindungsgemäß deutlich höheren Gesamtstreckverhältnisses. Im einzelnen umfaßt die Faserstrecke
- 10 folgende Schritte:
- Verstrecken in mindestens einer Stufe bei einer Temperatur zwischen 20 und 120 °C, wobei das Gesamtverstreckverhältnis VV mindestens 2,5 beträgt,
- 15
- Wahlweise thermofixieren bei einer Verweilzeit von mindestens 3 Sekunden in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 225 °C und nachfolgender Abkühlung,
- 20
- Kräuslung in einer Stauchkräuselkammer, wobei die Kabel wahlweise kurz vor oder beim Kräuseln einer Dampfatosphäre ausgesetzt werden können,
- 25
- Trocknen in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 190 °C, und
- 30
- Schneiden des Kabels zu Stapelfasern einer mittleren Länge zwischen 6 und 220 mm, oder Ablegen des Kabels in Kannen und nachfolgendes Zerkleinern zu Stapelfasern, wobei die Produktionsgeschwindigkeit der Faserstrecke zwischen 100 und 500 m/min liegt.

Die Eigenschaften des Additivpolymers und die Mischtechnik bewirken, daß das Additivpolymer unmittelbar nach Austritt der Polymermischung aus der Spinndüse kugelähnliche oder länglich verformte Teilchen im Matrixpolymer bildet. Beste Bedingungen ergaben sich, wenn die mittlere
5 Teilchengröße (arithmetisches Mittel) $d_{50} \leq 400$ nm war, und der Anteil von Teilchen > 1000 nm in einem Probenquerschnitt unter 1 % lag.

Die Beeinflussung dieser Teilchen durch den Spinnverzug bzw. die Verstreckung konnte analytisch nachgewiesen werden. Neue Untersuchungen
10 der Stapelfasern nach dem TEM-Verfahren (Transmissions-Elektronenmikroskopie) haben gezeigt, daß dort eine fibrillenartige Struktur vorliegt. Der mittlere Durchmesser der Fibrillen wurde mit ca. 40 nm und das Längen-/Durchmesserverhältnis der Fibrillen zu > 50 abgeschätzt. Werden diese Fibrillen nicht gebildet oder sind die
15 Additivteilchen nach Austritt aus der Spinndüse im Durchmesser zu groß oder ist die Größenverteilung zu ungleichmäßig, was bei ungenügendem Viskositätsverhältnis der Fall ist, so geht der Wirkungseffekt verloren.

20 Ferner ist für die Wirksamkeit der Additive gemäß dieser Erfindung eine Glasumwandlungstemperatur von 90 bis 170 °C sowie vorzugsweise eine Fließaktivierungsenergie der Copolymere von mindestens 80 kJ/mol, also eine höhere Fließaktivierungsenergie als die der Polyestermatrix erforderlich. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, daß die
25 Additivfibrillen vor der Polyestermatrix erstarren und einen erheblichen Anteil der anliegenden Spinnspannung aufnehmen. Die bevorzugt anzuwendenden Additive zeichnen sich zudem durch eine hohe Thermostabilität aus. So werden in den bei großer Verweilzeit und/oder hoher Temperatur betriebenen Direktspinnanlagen die Dehnungsverluste
30 durch Additivzersetzung minimiert.

Die erfindungsgemäßen Stapelfasern besitzen zumindest die gleichen Qualitätswerte, wie analog hergestellte Stapelfasern ohne polymeres Additiv.

- 5 Die in den nachfolgenden Beispielen und im vorstehenden Text angegebenen Eigenschaftswerte wurden, wie folgt, ermittelt:

Additivfibrillen: Die Untersuchung von im Mikrotom angefertigter
Dünnschnitte erfolgte mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie und
10 anschließender bildanalytischer Auswertung, wobei der Durchmesser der Fibrillen bewertet wurde, und die Länge aus dem an Proben unmittelbar nach der Spinn Düse ermittelten Teilchendurchmesser abgeschätzt wurde.

Die Intrinsic Viskosität wurde an einer Lösung von 0,5 g Polyester
15 in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol (3 : 2 Gew.-Teile) bei 25 °C bestimmt.

Zur Bestimmung der Schmelzeviskosität (Anfangsviskosität) wurde das Polymer im Vakuum auf einen Wassergehalt ≤ 1000 ppm (Polyester
20 ≤ 50 ppm) getrocknet. Anschließend wurde das Granulat in einem Kegel-Platte-Rheometer, Typ UM100, Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart/DE, unter Beschleierung mit Stickstoff auf die temperierte Meßplatte eingebracht. Dabei wurde der Meßkegel (MK210) nach dem Aufschmelzen der Probe, d. h. nach ca. 30 Sekunden, auf der Meßplatte positioniert. Die
25 Messung wurde nach einer weiteren Aufheizperiode von 60 Sekunden gestartet (Meßzeit = 0 Sekunden). Die Meßtemperatur betrug 290 °C für Polyethylenterephthalat und Additiv-Polymere, welche Polyethylenterephthalat zugesetzt werden, bzw. war gleich der Schmelztemperatur des betroffenen Polyesters plus 34,0 °C. Die so
30 festgelegte Meßtemperatur entspricht der typischen Verarbeitungs- oder Spinntemperatur des jeweiligen Polyesters. Die Probenmenge wurde so

gewählt, daß der Rheometerspalt vollständig ausgefüllt war. Die Messung wurde in Oszillation mit der Frequenz 2,4 Hz (entsprechend einer Scherrate von 15 sec^{-1}) und einer Deformations-Amplitude von 0,3 durchgeführt, und der Betrag der komplexen Viskosität als Funktion der Meßzeit bestimmt. Danach wurde die Anfangsviskosität durch lineare Regression auf die Meßzeit Null umgerechnet.

Für die Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur und der Schmelztemperatur des Polyesters wurde die Polyesterprobe zunächst bei 310 °C während 1 min aufgeschmolzen und unmittelbar danach auf Raumtemperatur abgeschreckt. Anschließend wurden die Glasumwandlungstemperatur und die Schmelztemperatur durch DSC-Messung (Differential Scanning Calorimetrie) bei einer Aufheizrate von 10 °C/min bestimmt. Vorbehandlung und Messung erfolgten unter Stickstoffbeschleierung.

Die Fließaktivierungsenergie (E) ist ein Maß für die Änderungsrate der Nullviskosität in Abhängigkeit von der Änderung der Meßtemperatur, wobei die Nullviskosität die auf die Scherrate 0 extrapolierte Viskosität ist. Die Messung der Nullviskosität erfolgte bei Temperaturen im Bereich von 240 bis 280 °C mit einem Hochdruck-Kapillar-Rheometer, Typ Rheograph 2002, Göttfert GmbH, Buchen/DE, und die Auswertung nach dem Drei-Parameteransatz von Carreau-Winter. Danach wurde die Fließaktivierungsenergie mittels Arrhenius-Ansatz aus der Nullviskosität gemäß M. Pahl et al., Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995), Seiten 256 ff., ermittelt.

Die Reißigenschaften der Spinnfäden wurden mit einem Zugprüfgerät bei einer Einspannlänge von 200 mm, einer Vorspannkraft von 0,05 cN/dtex und einer Prüfgeschwindigkeit von 2000 mm/min ermittelt.

Der Kochschrumpf der Spinnfäden wurde an bei Raumtemperatur konditionierten und zuvor 10 min in Wasser von 95 ± 1 °C behandelten Proben bestimmt.

5 Vergleichsbeispiel 1:

Polyethylenterephthalat (PET) mit einer Intrinsic Viskosität von 0,63 dl/g und einem Wassergehalt von 30 ppm wurde in einem Extruder bei einer Temperatur von 284 °C aufgeschmolzen und in eine Produktleitung
10 gleicher Temperatur geleitet.

In der Leitung waren 3 Mischer SMXL der Fa. Sulzer/Schweiz installiert, wobei die Scherrate $17,5 \text{ s}^{-1}$ und das Produkt aus der Scherrate und der 0,8ten Potenz der Verweilzeit im Mischer (Mischerprodukt) in Sekunden
15 bei einem Polymerdurchsatz von 2240 g/min 483 betrug. Das Verspinnen der Schmelze erfolgte in einem Spinnsystem BN 100 der Fa. Zimmer/DE mit Ringdüse und Radialabkühlungsschacht. Die Lochdichte der Düsenplatte war zu $LD = 7,5 \text{ cm}^{-2}$ gewählt. Die Spinnbalkentemperatur betrug 290 °C. Die aus der Düsenplatte austretenden Schmelzefäden wurden mittels
20 radial von außen nach innen geführter Abkühlluft einer Menge von 1400 m³/h abgekühlt und in einem Abstand von 850 mm von der Düsenplatte an einen Ringöler angelegt und mit einem Wasser-Öl-Gemisch beaufschlagt, so daß ein sehr stabiler Fadenstand resultierte. Die Spinnabzugsgeschwindigkeit betrug 1350 m/min und die resultierende
25 Spinnfadendehnung 380 %.

Mehrere Spinnkannen wurden gesammelt und einer Faserstrecke vorgelegt. Die Einlaufgeschwindigkeit lag bei 32 m/min, die Verstreckung erfolgte in zwei Stufen bei 70 bzw. 100 °C mit einem Gesamtverstreckverhältnis von 3,5. Die Thermofixierung erfolgte während 7 sec bei 220 °C;
5 anschließend wurden die Kabel abgekühlt und durch eine Stauchkräuselkammer geleitet; die Trocknung wurde bei 65 °C durchgeführt. Es wurden Stapelfasern einer Schnittlänge von 38 mm hergestellt. Der Titer betrug 1,14 dtex, die Reißfestigkeit 55 cN/tex und die Reißdehnung 19,3 %. Die Stapelfaserproduktionsgeschwindigkeit
10 betrug 112 m/min.

Der Spinnfaktor ergibt sich zu 3,7.

Vergleichsbeispiel 2:

15 Durch Reduzierung des Durchsatzes auf 1748 g/min wurde bei sonst gleichen Spinnbedingungen und Streckbedingungen eine Faser des Titors 0,89 dtex hergestellt, was einen Spinnfaktor von 2,9 ergibt. Dieses Verstreckverhältnis ist für diesen niedrigen Titer an sich zu hoch, was
20 sich am schlechten Streckablauf und einer stark verminderten Reißdehnung zeigt. Zu der sich einstellenden Spinndehnung von 345 % hätte das VV auf 3,3 abgesenkt werden müssen, so daß der Zieltiter von 0,89 dtex nicht mehr erreicht worden wäre. Der Kochschrumpf des Spinnfadens betrug 54 %.

25

Vergleichsbeispiel 3:

In einem weiteren Versuch wurde bei einer höheren Geschwindigkeit von 1850 m/min, bei Anwendung eines Verstreckverhältnisses von 2,70 der
30 Durchsatz so angepaßt, daß als Endprodukt wieder derselbe Titer von 1,14 dtex erhalten wurde, entsprechend einem Spinnfaktor von 3,9. Das

VV von 2,70 ergab sich aus einer Spinndehnung von 270 %. Obwohl die Spinn-
geschwindigkeit um 37 % erhöht wurde, ist der SF-Wert lediglich um
etwa 6 % gestiegen, wegen des degressiven Verhaltens des VV bei
erhöhter Spinn-
geschwindigkeit. Der Kochschrumpf des Spinnfadens betrug
5 62 %.

Beispiele 4a - 4c:

Ausführung und Polyethylterephthalat (PET) entsprechen Beispiel 1.
10 Jedoch wurde zur Herstellung der polymeren Mischung gemäß der Erfindung
ein Seitenstrom-Schmelzesystem installiert, bestehend aus einem
Extruder, einer Dosierpumpe und einem Injektor. Die Injektion der
Additivschmelze erfolgte direkt vor dem in der Polymerleitung
installierten Mischer. Als Additiv wurde ein Copolymer aus 91,2 Gew.-%
15 Methylmethacrylat mit 8,8 Gew.-% Styrol gewählt, welches eine
Glasumwandlungstemperatur von 119 °C und ein
Schmelzeviskositätsverhältnis bezogen auf PET von 4,2:1 aufwies.

Die Konzentration C (Gew.-%) wurde durch geeignete Wahl der Drehzahl
20 der Dosierpumpe, bezogen auf den Polymerdurchsatz, eingestellt.

Der Polymerdurchsatz betrug 1750 g/min. Die Mischbedingungen und das
Verspinnen entsprachen denen des Vergleichsbeispiel 2.

25 Die Additivkonzentration und das Verstreckverhältnis wurden auf den in
der Tabelle angegebenen Wert eingestellt. Entsprechend wurde der
Durchsatz angehoben, damit derselbe Endtiter erhalten wurde. SF erhöht
sich entsprechend der Tabelle mit der Additivmenge. Der Kochschrumpf
des Spinnfadens erniedrigte sich von 54 auf 51 %. Durch die Erhöhung
30 des Verstreckverhältnisses entsprechend der Tabelle wurde eine bessere

Verstreckbarkeit ermöglicht. Auch tauchen die Streckprobleme des Vergleichsbeispiels 2 nicht auf.

Beispiel 5:

5

Beispiel 4a - 4c wurde wiederholt, jedoch wurde analog dem Vorgehen des Vergleichsbeispiels 3 die Geschwindigkeit auf 1850 m/min erhöht und die Additivkonzentration $C = 0,9 \%$ eingestellt. Das Verstreckverhältnis mußte gegenüber der 1350 m/min-Einstellung nicht geändert werden und zeigte nicht das vom unmodifizierten Material bekannte degressive Verhalten.

10

Bei konstant gehaltenem Endtiter ergab sich durch den Additiv-Zusatz eine Erhöhung des SF-Wertes von $SF = 3,9$ auf $5,1$, also um 31% , gegenüber der Einstellung mit 1350 m/min sogar von $SF = 3,7$ auf $5,1$, also um 38% . Der Kochschrumpf des Spinnfadens erniedrigte sich von 62 auf 53% .

15

Vergleichsbeispiel 6 und Beispiele 7 und 8:

20

Die Durchführung erfolgte analog den vorstehenden Beispielen, jedoch mit Polytrimethylenterephthalat (PTT) mit einer Intrinsic Viskosität von $0,90 \text{ dl/g}$ als Matrixpolymer. Das Additivpolymer war das gleiche wie in den Beispielen 4a - 4c, wobei die Spinnbalkentemperatur 255°C und die Spinnabzugsgeschwindigkeit 900 m/min betrugen. Die Verstreckung erfolgte in zwei Stufen bei 57 und 70°C , die Thermofixierung bei 90°C , die Trocknung bei 70°C , wobei die Produktionsgeschwindigkeit 100 m/min betrug. Die sonstigen Parameter sind der Tabelle zu entnehmen.

25

30

Bei sämtlichen erfindungsgemäßen Beispielen lag der mittlere Durchmesser der Fibrillen in den Fasern unter 80 nm .

Tabelle:

Beispiel Nr.		1 Vergl.	2 Vergl.	3 Vergl.	4a Erfdg.	4b Erfdg.	4c Erfdg.	5 Erfdg.	6 Vergl.	7 Erfdg.	8 Erfdg.
Polyester		PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PTT	PTT	PTT
Additiv-Konzentration	%	0	0	0	0,4	0,8	1,5	0,9	0	0,6	1,2
Scherrate Mischer γ_m	sec ⁻¹	17,5	13,7	18,5	13,7	15,2	17,5	24,0	19,5	19,5	19,5
Verweilzeit Mischer t	sec	63,3	81,1	59,8	81,0	72,7	63,3	46,1	56,7	56,7	56,7
$\gamma_m \cdot t^{0,8}$		483,3	459,9	488,8	460,0	470,1	483,3	514,9	494,0	494,0	494,0
Durchsatz	g/min	2240	1748	2370	1750	1950	2240	3076	2500	2500	2500
Lochdichte	1/cm ²	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	6,3	6,3	6,3
Abzugsgeschwindigkeit	m/min	1350	1350	1850	1350	1350	1350	1850	900	900	900
Titer	dtex	1,14	0,89	1,14	0,89	0,89	0,89	1,14	3,0	2,6	2,3
Reißdehnung Spinnfaden	%	380	330	270	380	440	540	380	320	390	460
Streckverhältnis	1:	3,5	3,5	2,7	3,5	3,9	4,5	3,5	3,16	3,6	4,1
Konstante K		0,918	0,917	0,919	0,919	0,919	0,914	0,920	0,722	0,738	0,729
Spinnfaktor SF		3,7	2,9	3,9	2,9	3,2	3,7	5,1	3,9	3,9	3,9

Patentansprüche

1. Polyester-Stapelfasern, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus
 - 5 α) einem Polyester, welcher mindestens 85 Mol-%
Poly(C₂₋₄-alkylen)terephthalat enthält,
 - 10 β) 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines inkompatiblen, thermoplastisch
verarbeitbaren, amorphen, polymeren Additivs, welches eine
Glasumwandlungstemperatur im Bereich von 90 bis 170 °C
aufweist, und
 - 15 γ) 0 bis 5,0 Gew.-% üblicher Zusatzstoffebestehen, wobei die Summe aus α), β) und γ) gleich 100 % ist, das
Verhältnis der Schmelzeviskosität des polymeren Additivs β) zur
Schmelzeviskosität der Polyesterkomponente α) 1:1 bis 10:1
beträgt, und das polymere Additiv β) in den Stapelfasern in Form
von in der Polyesterkomponente α) verteilten Fibrillen mit einem
20 mittleren Durchmesser von ≤ 80 nm vorliegt.
2. Polyester-Stapelfasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Verhältnis der Schmelzeviskositäten 1,5:1 bis 7:1 beträgt.
- 25 3. Polyester-Stapelfasern, nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß das polymere Additiv β) ein Copolymer ist,
welches folgende Monomereinheiten enthält:

A = Acrylsäure, Methacrylsäure oder $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$, wobei R ein H-Atom oder eine CH_3 -Gruppe und R' ein C_{1-15} -Alkylrest oder ein C_{5-12} -Cycloalkylrest oder ein C_{6-14} -Alkylrest ist,

5 B = Styrol oder C_{1-3} -alkylsubstituierte Styrole,

wobei das Copolymer aus 60 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 40 Gew.-% B, (Summe = 100 Gew.-%) besteht.

10 4. Polyester-Stapelfasern nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer aus 83 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 17 Gew.-% B (Summe = 100 Gew.-%) besteht.

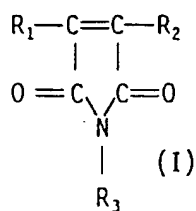
15 5. Polyester-Stapelfasern nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer aus 90 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 10 Gew.-% B (Summe = 100 Gew.-%) besteht.

20 6. Polyester-Stapelfasern, nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Additiv β) ein Copolymer ist, welches folgende Monomereinheiten enthält:

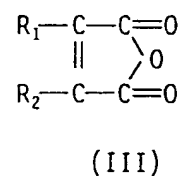
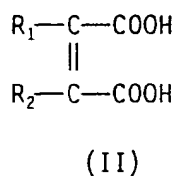
C = Styrol oder C_{1-3} -alkylsubstituierte Styrole,

D = eines oder mehrere Monomere der Formel I, II oder III

25



30

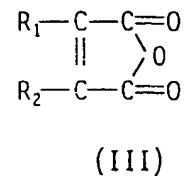
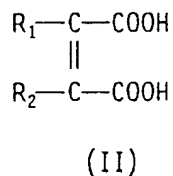
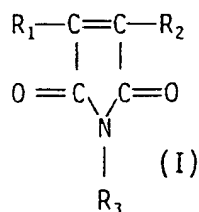


wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils ein H-Atom oder ein C_{1-15} -Alkylrest oder ein C_{5-12} -Cycloalkylrest oder ein C_{6-14} -Arylrest sind, und wobei das Copolymer aus 15 bis 95 Gew.-% C und 5 bis 85 Gew.-% D besteht, wobei die Summe aus C und D zusammen 100 % ergibt.

5

7. Polyester-Stapelfasern nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer aus 50 bis 90 Gew.-% C und 10 bis 50 Gew.-% D besteht, wobei die Summe aus C und D zusammen 100 % ergibt.
- 10 8. Polyester-Stapelfasern nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer aus 70 bis 85 Gew.-% C und 30 bis 15 Gew.-% D besteht, wobei die Summe aus C und D zusammen 100 % ergibt.
- 15 9. Polyester-Stapelfasern, nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Additiv β) ein Copolymer ist, welches folgende Monomereinheiten enthält:
- E = Acrylsäure, Methacrylsäure oder $CH_2 = CR - COOR'$, wobei R ein H-Atom oder eine CH_3 -Gruppe und R' ein C_{1-15} -Alkylrest oder ein C_{5-12} -Cycloalkylrest oder ein C_{6-14} -Arylrest ist,
- 20 F = Styrol oder C_{1-3} -alkylsubstituierte Styrole,
- 25 G = eines oder mehrere Monomere der Formel I, II oder III

30



wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils ein H-Atom oder ein C_{1-15} -Alkylrest oder ein C_{5-12} -Cycloalkylrest oder ein C_{6-14} -Arylrest sind,

5 H = eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit E und/oder mit F und/oder G copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche aus α -Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von E verschieden sind, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 10 halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und Dienen besteht,

wobei das Copolymer aus 30 bis 99 Gew.-% E, 0 bis 50 Gew.-% F, > 0 bis 50 Gew.-% G und 0 bis 50 Gew.-% H besteht, wobei die Summe aus 15 E, F, G und H zusammen 100 % ergibt.

10. Polyester-Stapelfasern nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer aus 45 bis 97 Gew.-% E, 0 bis 30 Gew.-% F, 3 bis 40 Gew.-% G und 0 bis 30 Gew.-% H besteht, wobei die Summe aus E, 20 F, G und H zusammen 100 % ergibt.

11. Polyester-Stapelfasern nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer aus 60 bis 94 Gew.-% E, 0 bis 20 Gew.-% F, 6 bis 30 Gew.-% G und 0 bis 20 Gew.-% H besteht, wobei 25 die Summe aus E, F, G und H zusammen 100 % ergibt.

12. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Stapelfasern gemäß einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) ein Polyester α), welcher mindestens 85 Mol-% Poly(C₂₋₄-alkylen)terephthalat enthält, und 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines inkompatiblen, thermoplastisch verarbeitbaren, amorphen polymeren Additivs β), welches eine Glasumwandlungstemperatur im Bereich von 90 bis 170 °C aufweist, wobei das Verhältnis der Schmelzeviskosität des polymeren Additivs β) zur Schmelzeviskosität der Polyesterkomponente α) 1:1 bis 10:1 beträgt, wobei diese 0 bis 5,0 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe γ), enthalten können, im geschmolzenen Zustand in einem statischen Mischer unter Scherung vermischt werden, wobei die Scherrate 12 bis 128 sec⁻¹ beträgt, und das Produkt aus Scherrate und der 0,8ten Potenz der Verweilzeit in Sekunden im Mischer auf einen Wert von mindestens 250 eingestellt wird;
- b) die Schmelze-Mischung aus Stufe a) zu Spinnfäden versponnen wird, wobei die Spinnabzugsgeschwindigkeit unter 2500 m/min liegt;
- c) die Spinnfäden aus Stufe b) zu Kabeln zusammengefaßt werden und in einer separaten Faserstrecke verstreckt, thermofixiert, gekräuselt, getrocknet und zu Stapelfasern zerkleinert werden, wobei
- das Verstrecken in mindestens einer Stufe bei einer Temperatur zwischen 20 und 120 °C und einem Gesamtverstreckverhältnis VV von mindestens 2,5 erfolgt,

- wahlweise das Thermofixieren bei einer Verweilzeit von mindestens 3 Sekunden in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 225 °C bei nachfolgender Abkühlung erfolgt,
- 5
- die Kräuslung in einer Stauchkräuselkammer erfolgt, wobei die Kabel wahlweise kurz vor oder beim Kräuseln einer Dampfatosphäre ausgesetzt werden können,
- 10
- das Trocknen in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 190 °C erfolgt und
 - das Schneiden zu Stapelfasern einer mittleren Länge zwischen 6 und 220 mm, oder das Ablegen des Kabels in Kannen und nachfolgendes Zerkleinern zu Stapelfasern, bei einer Produktionsgeschwindigkeit der Faserstrecke zwischen 100 und 500 m/min erfolgt.
- 15
13. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Stapelfasern nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchsatz pro Zeiteinheit in Stufe b) beim Verspinnen mit der Abzugsgeschwindigkeit v_1 um den Faktor
- 20

$$f = \frac{LD_1 \cdot \left(\frac{z \cdot C}{100} + VV_1 \right) \cdot v_1}{LD_0 \cdot VV_0 \cdot v_0}$$

25

höher eingestellt wird, relativ zum Verspinnen der Polyesterkomponente α) ohne polymeres Additiv β bei der Abzugsgeschwindigkeit v_0 ,

wobei: $LD_{0/1}$ die Lochdichte (n/cm^2) der Spinndüsenplatte,
 C die Konzentration des polymeren Additivs
in Gew.-%,
 $VV_{0/1}$ das Gesamtverstreckverhältnis ohne Additiv bei
5 der jeweiligen Spinnabzugsgeschwindigkeit v_0
bzw. v_1 ,
 $v_{0/1}$ Spinnabzugsgeschwindigkeit in m/min ist, und
 z zwischen 39 - 153 liegt.

- 10 14. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Stapelfasern nach
Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die
Konzentration C des polymeren Additivs im Bereich 0,1 bis
2,0 Gew.-% entsprechend

15
$$C = \frac{(VV - VV_0)}{z} \cdot 100 (\%)$$

wobei VV bzw. VV_0 das Verstreckverhältnis mit bzw. ohne
Additivzusatz und $VV \geq VV_0 + 0,153$ ist.

- 20 15. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Stapelfasern nach
Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß z zwischen 66
und 146 liegt und $(VV - VV_0) \geq 0,45$ ist.

- 25 16. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Stapelfasern nach einem
der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die
Stapelfasern einen Titer von 0,5 bis 4,0 dtex haben, die
Spinnabzugsgeschwindigkeit im Bereich von 900 bis 2200 m/min
liegt, und die Konzentration C des polymeren Additivs im Bereich
0,1 bis 2,0 Gew.-% entsprechend

$$C = \frac{R_d - R_{do}}{b} \text{ gewählt wird,}$$

5 wobei b zwischen 80 und 160 liegt, R_d die gewünschte Reißdehnung in % des erfindungsgemäßen Spinnfadens, R_{do} die Reißdehnung in % des Spinnfadens ohne Additivzusatz und $R_d \geq 370 \%$, wenn $R_{do} \leq 354 \%$ ist.

10 17. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Stapelfasern nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß b zwischen 115 und 152 liegt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/11117 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D01F 6/92** (DE). UDE, Werner [DE/DE]; Birngartenweg 115, D-64293 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07087
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 2000 (25.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 37 727.8 10. August 1999 (10.08.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Borsigallee 1, D-60388 Frankfurt am Main (DE). **RÖHM GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CORDES, Ingo** [DE/DE]; Hasengasse 32, D-63477 Maintal (DE). **WANDEL, Dietmar** [DE/DE]; Johannes-Machern-Strasse 8, D-63456 Hanau (DE). **SCHWIND, Helmut** [DE/DE]; Treuenerstrasse 5, D-63457 Hanau (DE). **JANAS, Wolfgang** [DE/DE]; Am Borngraben 6, D-63826 Geiselbach
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT**; Borsigallee 1, D-60388 Frankfurt am Main (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KR, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, SD, SG, SI, SK, SL, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 22. November 2001
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYESTER-STAPLE FIBERS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYESTER-STAPELFASERN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: Polyester staple fibers consisting of a polyester, 0.1 to 2.0 w.-% of an incompatible, melt processable, amorphous polymeric additive with a glass transition temperature of 90 to 170 °C and a melt viscosity/polyester component ratio of 1:1 to 10:1, and 0 to 5.0 weight % of usual additives. The polymeric additives in the staple fibers are present in the form of fibrils with a mean diameter of ≤ 80 nm. The invention also relates to method for the production of staple fibers, comprising mixing and simultaneously shearing the polyesters and the polymeric additives and optionally the usual additives and spinning at a speed of < 2500 m/min relative to form of spun fibers. Said are bundled together to form cables and stretched in separate drawframe to form separate reels of fiber, crimped, dried and cut to form staple fibers.

(57) Zusammenfassung: Polyester-Stapelfasern, bestehend aus einem Polyester, 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines inkompatiblen, thermoplastisch verarbeitbaren, amorphen polymeren Additivs mit einer Glasumwandlungstemperatur von 90 bis 170 °C und einem Verhältnis seiner Schmelzeviskosität zu der der Polyesterkomponente von 1:1 bis 10:1, und 0 bis 5,0 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe, wobei das polymere Additiv in den Stapelfasern in Form von Fibrillen mit einem mittleren Durchmesser von ≤ 80 nm vorliegt. Verfahren zur Herstellung dieser Stapelfasern durch Mischen unter Scherung des Polyesters und des polymeren Additivs sowie ggf. der üblichen Zusatzstoffe, Verspinnen mit einer Spinnabzugsgeschwindigkeit von < 2500 m/min zu Spinnfäden, die zu Kabeln zusammengefasst werden und in einer separaten Faserstrecke verstreckt, gekräuselt, getrocknet und zu Stapelfasern geschnitten werden.

WO 01/11117 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D01F6/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 860 524 A (ZIMMER AG) 26 August 1998 (1998-08-26) the whole document	1-17
A	WO 99 07927 A (DEGUSSA ;LURGI ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT (DE)) 18 February 1999 (1999-02-18) cited in the application the whole document	1-17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198221 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1982-42163E XP002153717 & JP 57 061720 A (TEIJIN LTD), 14 April 1982 (1982-04-14) abstract	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2001

Date of mailing of the international search report

09.04.2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte on cation No
PCT/EP 00/07087

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 1 254 826 A (FIBER INDUSTRIES INC) 24 November 1971 (1971-11-24) the whole document -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07087

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0860524	A	26-08-1998	DE 19707447 A CN 1191906 A US 5993712 A	27-08-1998 02-09-1998 30-11-1999
WO 9907927	A	18-02-1999	DE 19733799 A DE 19747867 A AU 8978798 A BR 9811834 A CN 1268984 T EP 1002146 A PL 338374 A US 5962131 A	11-02-1999 06-05-1999 01-03-1999 15-08-2000 04-10-2000 24-05-2000 23-10-2000 05-10-1999
JP 57061720	A	14-04-1982	NONE	
GB 1254826	A	24-11-1971	BE 747243 A CA 978715 A DE 2011813 A FR 2038039 A JP 49021256 B NL 7003565 A US 4159617 A	14-09-1970 02-12-1975 01-10-1970 31-12-1970 30-05-1974 15-09-1970 03-07-1979

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D01F6/92

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 860 524 A (ZIMMER AG) 26. August 1998 (1998-08-26) das ganze Dokument ---	1-17
A	WO 99 07927 A (DEGUSSA ;LURGI ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT (DE)) 18. Februar 1999 (1999-02-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198221 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1982-42163E XP002153717 & JP 57 061720 A (TEIJIN LTD), 14. April 1982 (1982-04-14) Zusammenfassung --- -/-	1-17

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09. 04. 2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 254 826 A (FIBER INDUSTRIES INC) 24. November 1971 (1971-11-24) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung der zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentsymbol

PCT/EP 00/07087

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0860524 A	26-08-1998	DE 19707447 A	27-08-1998
		CN 1191906 A	02-09-1998
		US 5993712 A	30-11-1999
WO 9907927 A	18-02-1999	DE 19733799 A	11-02-1999
		DE 19747867 A	06-05-1999
		AU 8978798 A	01-03-1999
		BR 9811834 A	15-08-2000
		CN 1268984 T	04-10-2000
		EP 1002146 A	24-05-2000
		PL 338374 A	23-10-2000
		US 5962131 A	05-10-1999
JP 57061720 A	14-04-1982	KEINE	
GB 1254826 A	24-11-1971	BE 747243 A	14-09-1970
		CA 978715 A	02-12-1975
		DE 2011813 A	01-10-1970
		FR 2038039 A	31-12-1970
		JP 49021256 B	30-05-1974
		NL 7003565 A	15-09-1970
		US 4159617 A	03-07-1979

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)